

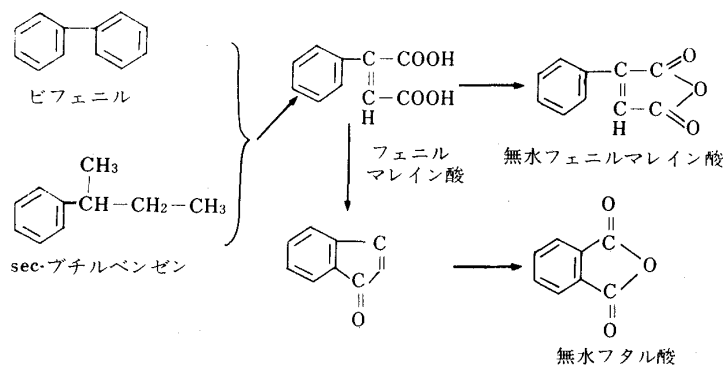
フェニルマレイン酸について

安 井 博

I はじめに

さきに筆者は、五酸化バナジウム触媒により各種芳香族炭化水素の空気酸化を行なった場合その設定された条件や使用される助触媒によって各生成物の種類および、収率が大幅に異なることについて記し、さらに個々の純粋な芳香族炭化水素を空気酸化した場合における酸化経路についても詳細に報告した。¹⁾そして、これらの芳香族炭化水素のうちビフェニルを空気酸化した場合は、二環芳香族であるナフタリンを酸化したときと同様に主生成物として無水フタル酸を得ることを明らかにしている。同時に筆者はビフェニルを酸化した場合の機構として、次に示す経路を提案した。

この経路は、ビフェニルと同じく側鎖アルキル基の α 位の炭素が第2級であるsec-ブチルベンゼンを原料として用いた場合も同様であり、最終生成物として、おもに無水フタル酸が得られることを示している。



この機構によれば、いずれも中間生成物として、フェニルマレイン酸を経由することが推定される。したがって、ビフェニルまたはsec-ブ

チルベンゼンを空気酸化する際に、適当な条件および適当な助触媒を使用して、この反応を中間にとどめることを可能にすれば、フェニルマレイン酸を収率良く得ることができると思われる。この方法についてはIIIの製法の項でくわしく述べる。

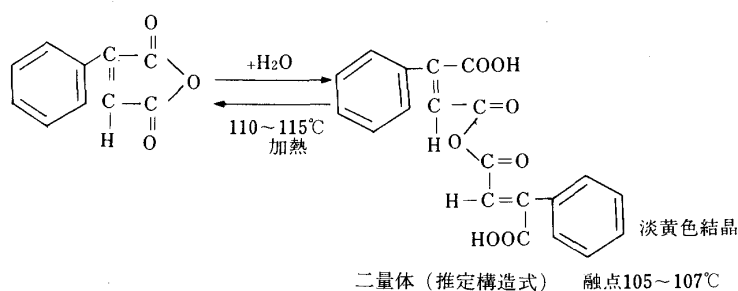
このフェニルマレイン酸は、二個のカルボキシル基をcis型にもつジカルボン酸であるため、容易に脱水環化して無水フェニルマレイン酸に変換し、また側鎖に二重結合をもつため、重合して樹脂化し易い性質をもっている。このため空気酸化生成物中にふくまれるフェニルマレイン酸または無水フェニルマレイン酸を分離し、精製することは、きわめて困難である。筆者らはフェニルマレイン酸をふくむ空気酸化生成物を、ベンゼンを用いて再結晶をくり返し、ひきつづき減圧蒸留を行なうことによって、無水フェニルマレイン酸を分離し、この化合物のもつ種々の性状および反応性を明らかにした。

II フェニルマレイン酸の物理的性状

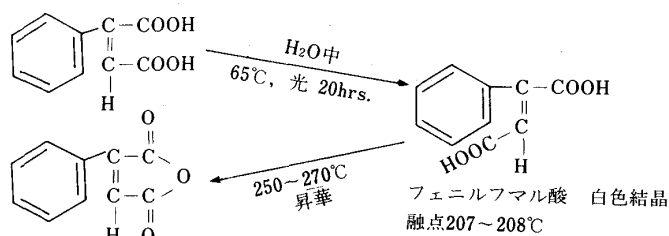
フェニルマレイン酸は水に可溶、ベンゼンに難溶の白色固体であり、融点は129~131℃である。²⁾

無水フェニルマレイン酸は、フェニルマレイン酸を、水に可溶な沸点120℃以上の溶媒中で融点以上の温度に加熱すると、脱水して定量的に生成する。この化合物はエーテル、クロロホルムに易溶、二硫化炭素、リグロインに難溶の白色固体であり、融点は119~120℃である。³⁾さらに水の存在によって、もとのフェニルマレイン酸に変換し、また加熱することによって次に

示す二量体を形成することが報告されている。⁴⁾



なお、フェニルマレイン酸水溶液に、光を照射すると *trans*-型のフェニルフマル酸に異性化することが知られている。²⁾ このフェニルフマル酸は昇華性であり、加熱して昇華すると再びもとのフェニルマレイン酸に変換する。



III フェニルマレイン酸の製法

1. ビフェニルまたは *sec*-ブチルベンゼンの空気酸化による方法。

筆者らの行なった方法は次のとおりである。⁵⁾ 原料としてビフェニルを使用し、触媒としては五酸化バナジウム V_2O_5 、またはこれに助触媒として各種の金属酸化物を添加したものをを用いた。反応温度は280~550°Cで、酸化生成物中に未反応のビフェニルが、1%以上残存するような条件(ビフェニルの転化率50~80%の条件が適当)で、空気による気相接触酸化を行なって、無水フェニルマレイン酸を製造した。

くわしい反応条件および結果は、表-1に示すとおりである。

触媒としては、アランダムに主触媒成分として V_2O_5 および助触媒成分として各種の金属酸化物を担持したものをを用いた。これらの触媒を、ナイター(溶融塩)浴に浸した内径20mm、長さ1mの反応管に充填し、ナイター温度を350~370°C、GHSV*1500~3000hr⁻¹、原料ビフェニル/

空気比30 g/Nm³の条件で反応を行なった。

表-1 ビフェニルの空気酸化

触媒No.	使用触媒組成
1	$V_2O_5(5)$
2	$V_2O_5(5)-K_2SO_4(25)-SiO_2(70)$
3	$V_2O_5(5)-SiO_2(0.2)$
4	$V_2O_5(5)-TeO_2(0.1)-Sb_2O_3(0.2)$
5	$V_2O_5(5)-TeO_2(0.1)-Sb_2O_3(0.2)-TiO_2(3)$
6	$V_2O_5(5)-TeO_2(0.1)-TiO_2(80)$

()内数字は g/ℓ 担体 担体：アランダム

実験条件および結果

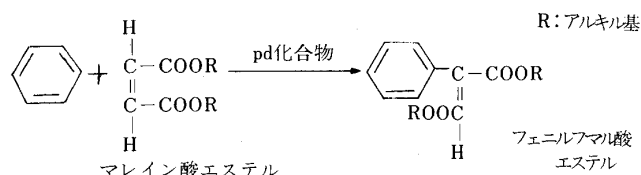
触媒No.	ナイター温度 °C	GHSV* hr ⁻¹	収率 Wt. %		無水フェニルマレイン酸 選択率wt. %
			転化率	無水フェニルマレイン酸	
1	420	2,000	80.2	18.2	22.7
2	324	1,200	41.2	12.1	29.4
3	369	2,500	57.4	18.4	32.0
4	360	3,000	48.5	23.7	48.9
5	350	3,500	77.8	23.5	30.2
6	350	3,500	86.3	25.1	29.1

*GHSVとはGas Hour Space Velocityの略であり、単位時間に単位容量の触媒に接触する原料ガスの容量を示す値である。

なお、上記の筆者らの研究と同じく、原料としてビフェニル、*sec*-ブチルベンゼンを使用し V_2O_5 触媒を用いて空気酸化を行ない、無水フェニルマレイン酸を製造する方法が発表されている。1つは Sunclair Oil Corp. から発表されたものであり、⁶⁾ この製法の特徴は、触媒として $V_2O_5-K_2SO_4$ 系を使用していることであり、いま1つは Dow chemical Co.の方法であり、この方法は、空気酸化の際、 V_2O_5 触媒を用い、原料ガス中に0.1~0.01モルの SO_2 を混入することが特徴とされている。⁷⁾

2. 無水フェニルフマル酸を経由する方法。

筆者らは、またパラジウム化合物を用いて、ベンゼンとマレイン酸エステルとのカップリング反応を行ない、無水フェニルフマル酸エステルを、一段で合成する新しい方法を見出した。⁸⁾



パラジウム化合物を用いる合成反応は、きわめて多様な反応性を示すことによって近年とくに注目を浴び、この方法による各種化合物の新しい合成法が数多く見出されている。たとえばすでに企業化されている反応例としては、アセトン、アルデヒドの製造に利用されるワッカー法⁹⁾ 塩化ビニル製造などに用いられるオキシクロリネーション法¹⁰⁾ などがある。

最近では、Pd化合物を使用することにより、

芳香族化合物とオレフィンのカップリング反応が有効に進行し、種々の側鎖をもつ芳香族化合物が、容易に得られることが明らかにされている。¹¹⁾ この反応は酸素加圧下で酢酸パラジウムを用いることによって進行するものであり、反応例は、表-2に示すとおりである。¹²⁾

筆者らの行なったフェニルフマル酸エステルの合成は、上記の反応を参考にして見出したものであり、結果は表-3に示す。⁸⁾

ここで得られたフェニルフマル酸エステルは加水分解によってフェニルフマル酸に変換される。さらに、この化合物を融点以上(250~270℃)に加熱異性化することによって無水フェニルマレイン酸を得ることができる。

表-2 芳香族-オレフィン カリプリング反応例

オレフィン	CH ₂ =CH ₂	CH ₂ =CH ₂	CH ₃ -CH ₂ -CH=CH ₂	CH ₂ =CH-C ₆ H ₅	CH ₂ =CH-CN
芳香族化合物					
生成物 (%対pd)	 16% 4%	 32% 5%	 17%	 90%	 25%

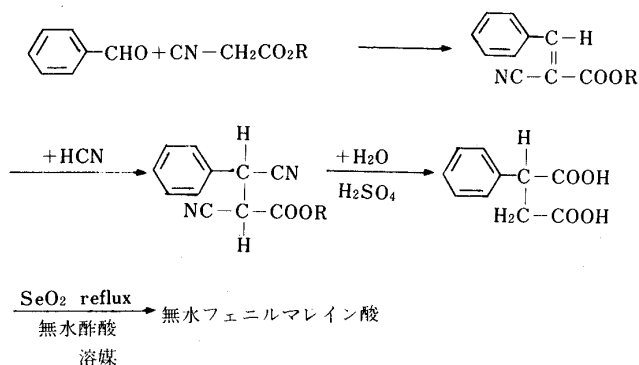
表-3 フェニルフマル酸エステルの製法

実験 No.	原 料 (g)	溶 媒 (g)	触 媒 (mg)	反 応 条 件	生 成 物 (g) (収率)
1	ベンゼン (28.2) マレイン酸ジメチル (5.7)	酢 酸 (4.2)	酢 酸 パラジウム (90)	200ml オートクレーブ中 空気圧 20kg/cm ² 120℃ 7 hr	フェニルフマル酸ジメチル (2.07) (21モル% 対マレイン酸ジメチル)
2	ベンゼン (28.2) マレイン酸ジエチル (6.8)	酢 酸 (4.2)	酢 酸 パラジウム (90)	200ml オートクレーブ中 空気圧 23kg/cm ² 120℃ 5 hr	フェニルフマル酸ジエチル (1.15) (11.7モル% 対マレイン酸ジエチル)
3	ヨードベンゼン (6.1) マレイン酸ジメチル (8.6)	酢酸カリウム (4.7) メタノール (32)	酢 酸 パラジウム (67)	200ml オートクレーブ 120℃ 2 hr	フェニルフマル酸ジメチル (64モル% 対ヨードベンゼン)
4	ヨードベンゼン (6.1) マレイン酸ジメチル (8.6)	酢酸カリウム (4.7) メタノール (32)	塩 化 パラジウム (60)	200ml オートクレーブ 120℃ 2 hr	フェニルフマル酸ジメチル (67モル% 対ヨードベンゼン)

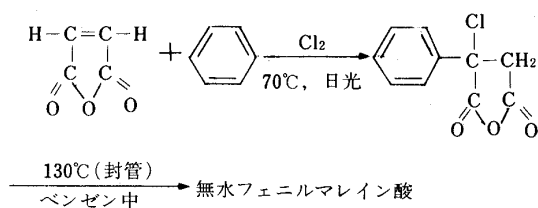
3. その他の有機合成による方法。

上記以外の有機合成による方法については、詳細な反応条件を省略し、原料および合成経路について簡単に記す。

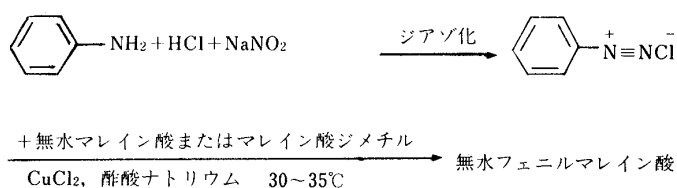
(1) ベンツアルデヒドとシアノ酢酸エステルを原料とする方法¹³⁾



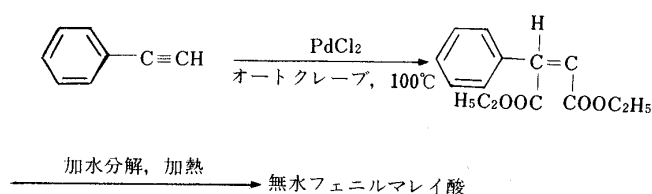
(2) 無水マレイン酸とベンゼンを原料とする方法¹⁴⁾



(3) 芳香族ジアゾ化合物と無水マレイン酸を原料とする方法¹⁵⁾



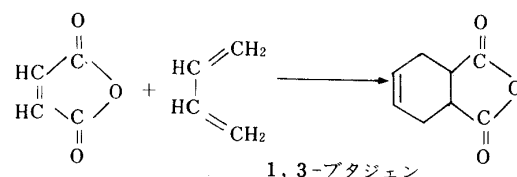
(4) フェニルアセチレンと一酸化炭素を原料とする方法¹⁶⁾



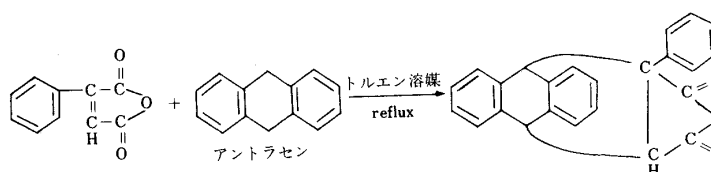
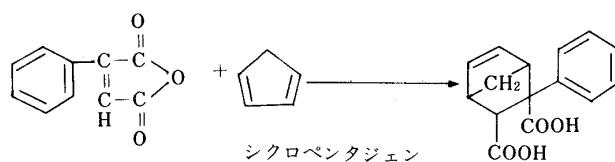
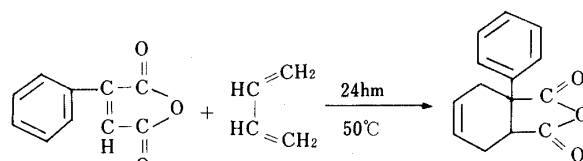
IV. 無水フェニルマレイン酸の化学反応

(1) Diels-Alder反応

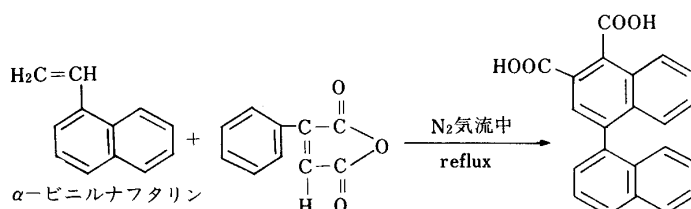
一般にジェノフィルとよばれる電子吸引基をもつオレフィン、共役二重結合をもったジェンと容易に付加して、環状化合物を生成する。この反応を Diels-Alder 反応(ジェン合成)とよんでいる。たとえば、無水マレイン酸はジェノフィルとして作用し、共役二重結合をもつジェン化合物(1,3-ブタジエンなど)に1,4-付加して六員環の化合物を形成する。



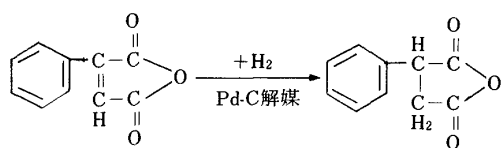
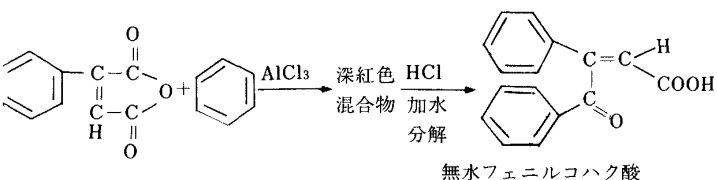
無水フェニルマレイン酸も無水マレイン酸と同じく、ジェノフィルとして Diels-Alder 反応を行うことが知られている。^{17),18)}



なお、無水フェニルマレイン酸は Diels-Alder 反応において、ジェノフィルとしてではなく、ジェンとしても他のジェノフィルと反応することが知られている。反応例は次のとおりである。¹⁹⁾

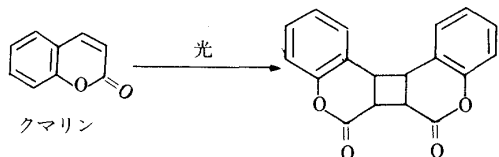


その他の反応としては、ベンゼン中で塩化アルミニウム AlCl_3 の作用により、無水フェニルマレイン酸はベンゼンと脱水縮合することが知られている。²⁰⁾ また Pd-C 触媒を使用すると $20\sim 30^\circ\text{C}$ で容易に水素付加を行い、無水フェニルコハク酸を生成することが報告されている。²¹⁾



(2) 光化学反応

不飽和化合物の中には光により不飽和結合どうしで付加を行い、二量化して環状化合物を生成する化合物がある。²²⁾ たとえば、クマリンは次式に示すように光二量化を行う。



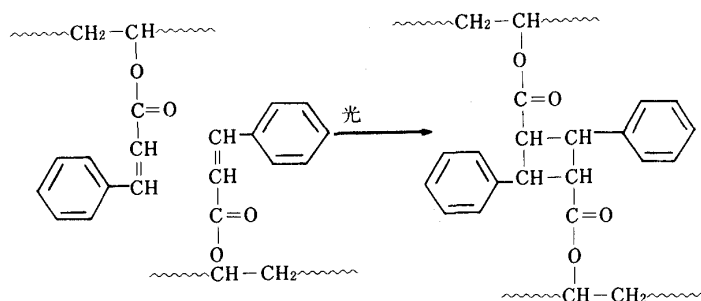
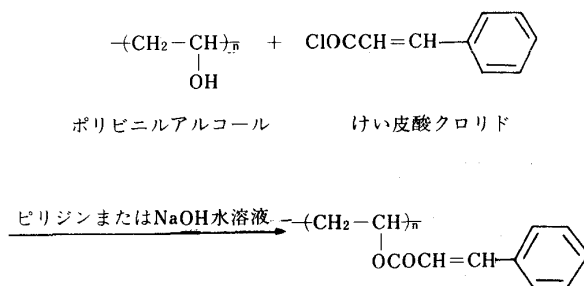
このような光二量化反応を高分子化合物に応用すると感光性樹脂を製造することができる。

すなわち、光で二量化する不飽和結合部分をポリマーフィルムに付着せしめて光を照射すると二量化してシクロブタン環を生成し、不溶化することを利用する。

この感光性樹脂は半導体用として使用できるものであり、現在では主としてポリけい皮酸ビニル系製品が用いられている。^{23)註)}

註) ポリけい皮酸ビニルは、ポリビニルアルコールにけい皮酸クロリドを反応させて合成されるが、この場合、反応媒体としてピリジン・アセトンを使用する方法(例えばKPR)²³⁾と苛性ソーダ水溶液を用いる方法(例えばTPR)とがある。²⁴⁾ 得られたポリマーは、いずれも紫外線を照射すると、次式のように側鎖のけ

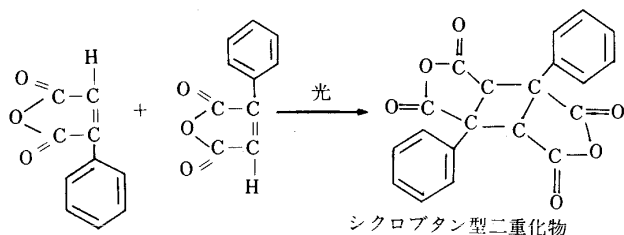
い皮酸残基2個が重合して、シクロブタン環(4員環)を形成架橋して不溶化する。光の当たらなかったところは架橋していないため溶剤で溶出するため像が形成されていることになる。²⁵⁾



フェニルマレイン酸は、上記けい皮酸の α 位炭素に結合している H にかわって、さらに活性の大きい $-\text{COOH}$ 基を結合した化合物であるため、けい皮酸よりも一層光による化学反応を受けやすいものと思われる。

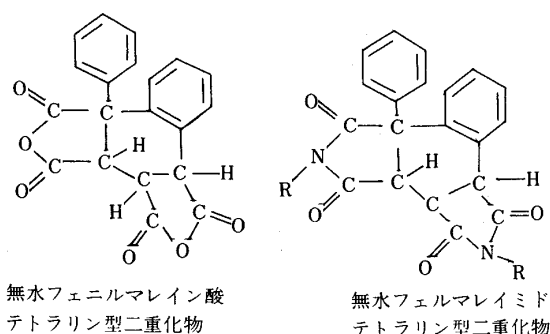
実験により、無水フェニルマレイン酸は、予想どおり、光二量化反応が認められた。²⁶⁾ この化合物の二量化反応は次のように進行する。すなわち、無水フェニルマレイン酸は結晶のままでも、また有機溶媒による溶液の場合も、容易に光で二量化することが判明した。これらの実験は、いずれの場合も 450 W 超高压水銀灯による照射を15時間以上行なったのち、これらの生成物のNMRスペクトルをしらべ、マレイン酸部分の >C=C<H によるプロトンシグナルの消失を認め、このことから二量化が行なわれているものと推定した。

無水フェニルマレイン酸が結晶のまま二量化して得られる光二量化物は、シクロブタン型二量化物であることが確かめられている。



一方、溶液中における光二量化反応の場合は使用する溶媒の種類によって二量化生成物の構造が異なることが見出された。

すなわち極性溶媒たとえば、アセトニトリル CH_3CN などを使用した場合は、次の図に示すテトラリン型の二重化物が得られ、極性の低い溶媒、たとえばクロロホルム CHCl_3 などを用いた場合は、結晶のままの場合と同じくシクロブタン型二重化物が主として得られることが明らかにされた。



このテトラリン型二重化物は、無水フェニルマレイミドの光による二量化反応の際も同様に極性溶媒中で生成することが認められている。同時に、無水フェニルマレイミドの方が無水フェニルマレイニン酸より光に対する反応性が大きいことが明らかにされた。

なおフェニルマレイニン酸およびフェニルマレイニン酸モノー、またはジメチルエステルのメタノール溶液に、500Wキセノンランプによる光照射を15時間行なったところ、フェニルマレイニン酸が原料であるフェニルマレイニン酸と、ほぼ2:1の割合で生成していることがNMRスペクトルから確認された。このことは前述の水溶液中におけるフェニルマレイニン酸の光によるフェニルマレイニン酸への異性化の報告²⁾と同じ結果を示したものである。したがって、このことからフェニルマレイニン酸の光反応は、フェニルマ

レイニン酸への異性化を主として二量化が行なわれるものと推定されている。

V. おわりに

ビフェニルおよびsec-ブチルベンゼンの空気酸化によって、比較的容易に得られるフェニルマレイニン酸および、その無水物は前述のようにその化学的性状が特異であり、興味深い化合物であることが明らかにされた。

とくに、光によって容易に二量化する性質をもつことは、今後、従来使用されているけい皮酸とともに感光性樹脂(フォトレジスト)の原料として利用できる可能性がある。

たとえば、無水フェニルマレイニン酸とポリビニルアルコールとのエステル化によって、効率よくポリビニルアルコールの-OH基がフェニルマレイニン酸エステルを生成することができれば感光性樹脂へ一歩近づくことができると思われる。なお、感光性そのものを一層高感度にするための有効な増感剤の検索も、今後の残された課題の一つと考えられる。

新しい機能をもった新しい素材であるフェニルマレイニン酸および、その誘導体を原料とする新しい感光性樹脂やその他の新製品が、一日も早くわれわれの前に出現することを心から期待している。

引用文献

- 1) 安井, 東海女子短期大学紀要12, 1 (1987)
- 2) Taylar, E.C., Jr., et al., J. Am. Chem. Soc., **76**, 1872(1954) : CA49, 6886
- 3) Filbey A.H., et al., J. Org. Chem., **19**, 119(1954)
Chem. Corbon Compounds, III-B p.1022(1956)
Elsevier Pub. Co.
- 4) Alexander, H., Aun., **258**, 67 (1890)
- 5) 安井, 太田, 特公開 昭49-35353
- 6) Sunclair Oil Corp., US 3,704,251 (1992)
- 7) Dow Chem. C., US 3,919,251 (1975)
- 8) 安井, 楠, 藤本, 特公開 昭51-75040
- 9) Szonyi, G., "Advances in Chemical Series., **70**, 53 (1968) Am. Chem. Soc., Washington D. C.
- 10) 小南, 石油誌 **9**, 100 (1966)
- 11) 板谷, ibid., **15**, 91 (1972)
- 12) 守谷, 藤原, 化学と工業 **21**, 751 (1968) : Danno, S., Moritani I., et al., Tatrahedron **25**, 4809 (1969)
- 13) Richard, K.H., J. Org. Chem. **26**, 4745 (1961) : CA **56**, 14157
- 14) Ecke, G.G., et al., J. Am. Chem. Soc. **78**, 79(1956) : CA **50**, 12893
- 15) Leon Deniselle et al., Compt. rend. **237**, 570 (1953) : CA **48**, 12038
- 16) 辻, 他, 日特公 昭40-24,608 : CA **64**, 4946
- 17) Leonard, E.M. et al., J.Am. Chem. Soc., **72**, 1484 (1950) : CA **44**, 6406
- 18) Kurt, A. et al., Aun. **593**, 1 (1955) : CA **50**, 4853
- 19) Leonard, E.M. et al., J. Am. Chem. Soc., **73**, 45 (1951) : CA **46**, 484
- 20) Carl, R.B. et al., J. Am. Chem. Soc., **75**, 5997 (1953) : CA **49**, 1673
- 21) Charles, M., U.S 2,995,580 (1961) : CA **57**, 11112
- 22) 大河原, 工化 **72**, 71 (1969)
- 23) Eastman Kodak Co., US 2,610,120
- 24) 大河原, 化学と工業 **16**, 550 (1963)
- 25) 加藤, 石油誌 **16**, 161 (1973)
- 26) 中野, 未発表

(一般教育 化学)